Beitrag

zur

Kenntniss der Kondensation des Phenylhydrazins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen

von

Max Pickel
aus Nürnberg.

Erlangen.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.
1885.

Beitrag

zur

Kenntniss der Kondensation des Phenylhydrazins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen

von

Max Pickel
aus Nürnberg.

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

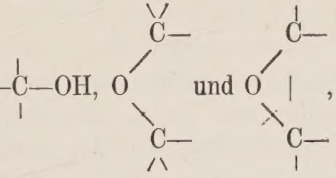
Erlangen.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.
1885.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Emil Fischer im hiesigen Universitätslaboratorium durchgeführt.

Für das mir stets bewiesene rege Interesse, sowie für die freundliche Unterstützung bei meiner Arbeit, spreche ich meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus. Ebenso ist es mir eine angenehme Pflicht Herrn Privatdocenten Dr. Otto Fischer, der mich im weiteren Verlaufe der Arbeit an Stelle des Herrn Professor Fischer mit seinem Rathe unterstützte, gleichen Dank zu zollen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545821_0129



V. Meyer gebührt das Verdienst, in dem Hydroxylamin ein Reagens gefunden zu haben, welches ganz allgemein eine Diagnose der Gruppe $\begin{array}{c}-C-\\ \|\\ O\end{array}$ gewährt. Die Regel, welche er für die Wirkungsweise des Hydroxylamins aufstellte, besagt: das Hydroxylamin ist Reagens auf die Atomgruppe CO in Form von Aldehyden und Ketonen; nur diese Verbindungen können mit Hydroxylamin unter Abscheidung von Wasser zu Kondensationsprodukten zusammentreten. Alle anderen Sauerstoffkombinationen, wie $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$, $\begin{array}{c}\diagdown\diagup\\ C-\\ \diagup\\ O\\ \diagdown\\ C-\\ \diagup\diagdown\end{array}$ und $\begin{array}{c}|\\ C-\\ \diagup\\ O\\ \diagdown\\ C-\\ |\end{array}$, sind wirkungslos. Als Träger dieser Reaktion ist das so überaus bewegliche doppelt gebundene Sauerstoffatom zu betrachten, welches die Tendenz zeigt mit 2 Wasserstoffatomen des andern Körpers als Wasser auszutreten. Zu derartigen Kondensationen eignen sich nun besonders primäre Aminbasen. Processe dieser Art bieten keine neue Erscheinung mehr dar. Es lag nahe, auch das Phenylhydrazin, welches sich ja ganz wie eine primäre Base verhält, auf sein Verhalten in dieser Richtung zu prüfen. Die Versuche lehrten in dem Phenylhydrazin das vollkommenste Analogon des Hydroxylamins kennen und haben überhaupt die Reaktionsfähigkeit desselben in das richtige Licht gesetzt.

Gelegentlich seiner grossen Arbeit über das Phenylhydra-

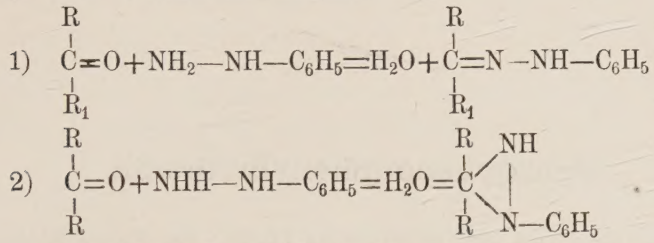
zin hat schon E. Fischer[1]) das Verhalten von Acetaldehyd, Bittermandelöl und Furfurol gegen Phenylhydrazin studirt. Nach dem Bekanntwerden der V. Meyer'schen Hydroxylaminreaktion unternahm H. Reisenegger[2]), auf Veranlassung von E. Fischer, das Verhalten von Aldehyden und Ketonen zu Phenylhydrazin zu prüfen. Die völlige Gleichheit in der Wirkungsweise beider Basen war das Resultat dieser Versuche. Fischer hat der Arbeit von Reisenegger eine Bemerkung hinzugefügt, wonach das Phenylhydrazin in manchen Fällen mit gleichem Erfolge wie das Hydroxylamin zum Nachweis und zur Abscheidung der Ketone und Aldehyde benützt werden könne, da es leichter zugänglich ist wie dieses. Diese Ansicht hat eine willkommene Bestätigung in dem Verhalten der Aldehyd- und Ketonsäuren zu Phenylhydrazin erhalten. Wie Jourdan[3]) gezeigt hat, kondensirt die Brenztraubensäure ebenso leicht mit Phenylhydrazin wie die Ketone und Aldehyde selbst. Die Reaktion erfolgt so leicht und sicher, dass sie sich zum Nachweis geringer Mengen von Brenztraubensäure eignet. Ein gleiches Verhalten zeigen die andern untersuchten Aldehyd- und Ketonsäuren, ebenso auch komplizirtere Ketone z. B. der Acetessig-, der Diacet- und Succinylobernsteinsäureester[4]). Die Kondensationsprodukte, welche Zincke aus Phenylhydrazin und Chinonen erhielt, scheinen einen Fingerzeig zur Beurtheilung der Konstitution derselben abzugeben. Die vorliegende Arbeit verfolgte den Zweck, die Richtigkeit der obigen Regel durch weitere Versuche zu bestätigen. Wie nicht anders zu erwarten, verlief die Reaktion bei den untersuchten Körpern mit Leichtigkeit im oben angedeuteten Sinne.

Was die Konstitution der Kondensationsprodukte anbelangt, so kann nur Zweifel darüber herrschen, welche Wasser-

---

1) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. IX, 880.
2) Reisenegger, Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 661.
3) Jourdan, Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2241.
4) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2597.
5) Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 1563.

stoffatome des Phenylhydrazins an der Kondensation betheiligt sind. 2 Fälle sind möglich:



In welchem Sinne sich der Process vollzieht, ist zu entscheiden nicht möglich; für die Zwecke der vorliegenden Arbeit war aber auch die Erkenntniss des Verlaufes gleichgültig.

Benzophenonphenylhydrazin.

Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Benzophenon mit Phenylhydrazin einige Stunden im Wasserbade, so scheiden sich beim Erkalten weisse Nadeln ab, die das Benzophenonphenylhydrazin repräsentiren. Um grössere Mengen der Verbindung darzustellen, erhitzte ich Benzophenon mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin unter Zusatz von etwas Alkohol einige Stunden im Wasserbade. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol wird das Kondensationsprodukt in weissen glänzenden Nadeln erhalten. Der Process verläuft quantitativ.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

a) 0,209 gr Substanz gaben 0,6422 gr CO_2 und 0,1126 gr H_2O

b) 0,3124 „ „ „ 29 CcmN bei 19° und 747 mm b

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2$	Gefunden
C 83,82 %	83,78
H 5,88	5,98
N 10,29	10,40

Das Benzophenonphenylhydrazin besitzt also die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}N_2$ und bildet sich nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + NH_2{-}NH{-}C_6H_5 = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C{=}N_2H{-}C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Es ist in Wasser und kaltem absoluten Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol schwer- und in Aether leicht löslich. Der Schmelzpunkt wurde bei 137° liegend gefunden.

Beim Erhitzen mit 20 % Salzsäure am Rückflusskühler tritt Spaltung in die Komponenten ein.

Benzoinphenylhydrazin.

Wird Benzoin mit überschüssigem Phenylhydrazin einen Tag lang im Wasserbad erhitzt, so resultirt eine sehr zähe Masse — es hat sich Benzoinphenylhydrazin gebildet.

Behufs Darstellung des Körpers im Grösseren wird wie oben verfahren. Zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins behandelte ich die Masse mit Essigsäure und wusch die Säure mit Wasser weg. Hierauf löst man in möglichst wenig heissem Benzol und fällt die Lösung mit Ligroin. Bei mehrmaligem Wiederholen dieses Verfahrens erhält man das Benzoinphenylhydrazin in Form weisser Nädelchen in quantitativer Ausbeute.

Zur Analyse trocknete ich die Substanz bei 100°.

a) 0,2148 gr Substanz gaben 0,6256 gr CO_2 und 0,11 gr H_2O
b) 0,2966 „ „ „ 25 CcmN bei 22° und 739 mm b.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	79,47 %	79,42 %
H	5,96	6,19
N	9,27	9,37
O		

Das Benzoinphenylhydrazin besitzt demgemäss die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_2O$ und bildet sich nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ C{=}O \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + NH_3{-}NH{-}C_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array} = N_2H{-}C_6H_5 \pm H_2O$$

Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Ligroin sehr schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich. Der Körper schmilzt bei 155°.

Eine Spaltung in die Komponenten durch Erhitzen mit verd. Säure konnte ich nicht beobachten.

Benzilphenylhydrazin.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Benzil mit einer solchen von überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin im Wasserbade, so beginnt in kurzer Zeit die Ausscheidung eines in feinen Nadeln krystallisirenden Körpers.

Bei der Darstellung im grösseren Massstabe wandte ich auf 1 Molekül Benzil etwas mehr als 2 Mol. salzsaures Hydrazin an. Ich krystallisirte das Benzilphenylhydrazin derart um, dass ich es in Chloroform löste und die Lösung mit Alkohol versetzte, worauf es nach ganz kurzer Zeit in feinen weissen Nadeln ausfällt. Die Reaktion verläuft auch hier quantitativ.

Zur Analyse trocknete ich die Substanz bei 100°.

a) 0,227 gr Substanz gaben 0,6657 gr CO_2 und 0,118 gr H_2O
b) 0,2184 „ „ „ 28 CcmN bei 18° und 742 mm b

Berechnet für $C_{26}H_{22}N_4$		Gefunden
C	80,00 %	79,98
H	6,64	5,77
N	14,36	14,45

Das Benzilphenylhydrazin besitzt folglich die Zusammensetzung $C_{26}H_{22}N_4$ und bildet sich wie folgt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ C{=}O \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} NH_2{-}NH{-}C_6H_5 \\ NH_2{-}NH{-}C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C{=}N_2H{-}C_6H_5 \\ | \\ C{=}N_2H{-}C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + 2H_2O$$

Die Reaktion verläuft also hier wie bei der Einwirkung des Hydroxylamins; es werden die 2CO Gruppen, entsprechend der Ceresole'schen Regel, angegriffen.

Die Verbindung löst sich lediglich in heissem Chloroform und Benzol leicht, in den andern Lösungsmitteln ist sie so gut wie unlöslich. — Sie schmilzt bei 225°. — An der Luft färbt sie sich oberflächlich gelb. Beim Uebergiessen mit konz. Schwefelsäure tritt eine tief dunkelviolette Färbung

ein, welche rasch in Braun übergeht. Die violette Färbung tritt noch bei sehr geringen Mengen auf.

Eine Spaltung des Benzilphenylhydrazins in seine Komponenten vermochte ich weder durch längeres Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder verd. Salzsäure am Rückflusskühler noch durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure zu erzielen. Ein gleichfalls negatives Resultat ergab sich, als die Substanz, in Alkohol suspendirt, mit verd. Schwefelsäure 4 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt wurde. Die filtrirte Flüssigkeit, geeignet behandelt, reducirte Fehling'sche Lösung nicht im Mindesten.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Kampher.

Eine alkoholische Lösung von Kampher wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins, das in verdünntem Alkohol gelöst war, ungefähr 2 Tage lang am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol grösstentheils abdestillirt, mit Wasser versetzt, dann mit Aether extrahirt, der Aether verdampft und der braune, zähe Rückstand zur Entfernung des Kamphers mit Wasserdampf behandelt. Der Rückstand krystallisirte aber weder bei Zimmertemperatur, noch bei wochenlangem Stehen in der Winterkälte, weshalb ich von einer weiteren Untersuchung des Körpers absah.

Phtalylphenylhydrazin.

Die Reaktion von Phtalylchlorid auf Phenylhydrazin ist eine äusserst heftige.

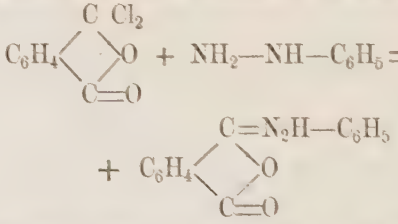
Behufs Darstellung der Verbindung setzte ich zu der Lösung von Phenylhydrazin (4 Moleküle) in viel Aether stark mit Aether verdünntes Phtalylchlorid (1 Mol.) nach und nach zu. Unter schwacher Wärmeentwicklung scheidet sich sofort

eine breiige, gelbe Masse aus, die abgesaugt und zur Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins mit Wasser ausgekocht wurde. Man filtrirt vom braungelben Rückstande ab und krystallisirt diesen öfters aus heissem Alkohol um. So erhält man das Phtalylphenylhydrazin in Form gelber derber Nadeln. Zur Analyse trocknete ich die Substanz bei 100°. Sie erwies sich chlorfrei, folglich waren die beiden Cl-Atome des Phtalylchlorids an der Reaktion betheiligt.

a) 0,1936 gr Substanz gaben 0,5005 gr CO_2 und 0,074 gr H_2O
b) 0,247 „ „ „ 25 CcmN bei 6° und 746 mm b

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	70,58%	70,51
H	4,20	4,23
N	11,76	12,05

Die Zusammensetzung der Verbindung wird demnach durch die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_2$ ausgedrückt. Ihre Bildung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Das Phtalylphenylhydrazin ist in Wasser und Ligroin unlöslich, in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, ebenso in viel warmem Aether löslich. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure löst es sich mit weinrother Farbe auf, welche bald einer lichtbraunen Platz macht. — Der Schmelzpunkt liegt bei 178°; die Verbindung destillirt nicht unzersetzt.

Beim Erhitzen mit rauch. Salzsäure tritt keine Spaltung in die Komponenten ein, ebenso wird der Körper durch salzsaure Zinnchlorürlösung nicht reducirt.

Eine Betrachtung der Konstitution des Phtalylphenylhydrazins lässt es a priori wahrscheinlich erscheinen, dass die Verbindung saure Eigenschaften besitzt d. h. Salze zu

bilden im Stande ist. In der That löst sie sich beim Erhitzen mit sehr verd. Natronlauge mit sehr schwach röthlichgelber Farbe auf. In Ammoniak ist der Körper ungemein schwer löslich. Das Phtalylphenylhydrazin findet ein Analogon in dem Phtalylhydroxylamin[1] $(C_8H_4O_2)NOH$, das sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe löst, sich wie eine Säure verhält und dessen Salze lebhaft gefärbt sind.

Zur Darstellung des Natriumsalzes verfuhr ich in der Weise, dass ich zu der alkoholischen Lösung des Phtalylphenylhydrazins die berechnete Menge Natrium setzte. Die reingelbe Färbung der Lösung ging in eine rothgelbe über. Der Zusatz von viel Aether bewirkte die Ausscheidung einer röthlichweissen amorphen Masse, die schon beim Absaugen sich rothbraun färbte. In Wasser löste sie sich beim Erwärmen klar, aber unter Zersetzung auf, denn die Lösung gab, mit salpetersaurem Silber versetzt, eine braune Fällung von Silberoxyd.

Ein Silbersalz darzustellen war mir nicht möglich, denn die alkoholische Lösung der Substanz, mit Ammoniak und salpetersaurem Silber versetzt, reducirte dieses sofort unter Spiegelbildung.

Glyoxalphenylhydrazin.

Wird eine wässrige Lösung der Natriumbisulfitverbindung des Glyoxals mit einer solchen des von E. Fischer[2] angegebenen Reagenzes auf Aldehyde und Ketone vermischt, so fällt sofort ein gelber Körper aus.

Zur Darstellung des Glyoxalphenylhydrazins geht man nicht vom freien Glyoxal aus, sondern von der Verbindung desselben mit Natriumbisulfit $C_2H_2O_2 \cdot 2NaHSO_3 + H_2O$. — Die heisse Lösung der Bisulfitverbindung (1 Mol.) wird mit

---

1) Cohn, Ann. 205, 295.

2) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. VVII, 573.

einer solchen von etwas mehr als 2 Mol. salzsauren Hydrazins resp. des oben angegebenen Reagenzes vermischt, worauf sofort das Glyoxalphenylhydrazin als gelbe Masse ausfällt, welche abgesaugt und mit heissem Wasser längere Zeit gewaschen wird. Die Verbindung krystallisirte ich aus heissem Alkohol um; sie scheidet sich dabei in zu Rosetten vereinigten sehr feinen Nadeln ab. Der Process verläuft quantitativ.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

a) 0,125 gr Substanz gaben 0,3231 gr CO_2 und 0,068 gr H_2O
b) 0,2306 „ „ „ 47 CcmN bei 11° und 736 mm b

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$		Gefunden
C	70,58 %	70,48 %
H	5,88	6,00
N	23,53	23,65

Dem Glyoxalphenylhydrazin kommt demgemäss die Formel $C_{14}H_{14}N_4$ zu und ergibt sich seine Bildung aus folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} HC{=}O \\ | \\ HC{=}O \end{array} + \begin{array}{l} NH_2{-}NH{-}C_6H_5 \\ NH_2{-}NH{-}C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} HC{=}N_2H{-}C_6H_5 \\ | \\ HC{=}N_2H{-}C_6H_5 \end{array} + 2H_2O$$

Wir sehen also auch hier die 2CO Gruppen angegriffen.

Der Körper ist in Wasser und Ligroin fast unlöslich, in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform dagegen ziemlich leicht löslich. Er schmilzt zwischen 169 und 170°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt völlige Zersetzung unter Entwicklung stechender Dämpfe ein.

Mit Salzsäure übergossen färbt sich das Glyoxalphenylhydrazin roth. In Eisessig löst es sich beim Erwärmen mit röthlichgelber Farbe und krystallisirt beim Erkalten in sternförmig vereinigten feinen Nadeln. Setzt man Salzsäure zu der Eisessiglösung und erwärmt, so erhält man eine schöne rothe Färbung. Giesst man diese Lösung gleich in Wasser, so scheidet sich ein dunkel gefärbter harziger Niederschlag ab, welcher sich in Alkohol löst. Beim 1stündigen Erhitzen der alkoholischen Lösung der Substanz mit verd. Schwefel-

säure am Rückflusskühler konnte ich eine Spaltung in die Komponenten nicht beobachten.

Salzsaures Salz.

Versetzt man die heisse alkoholische Lösung des Glyoxalphenylhydrazins mit überschüssiger rauchender Salzsäure, so fällt sofort ein prächtig rothgelber krystallinischer Körper aus, welcher das salzsaure Salz des Kondensationsprodukts ist. Man saugt ihn ab und stellt ihn über Kalk unter die Luftpumpe. Von einem so getrockneten Präparat wurde eine Cl-Bestimmung (nach Carius) ausgeführt.

0,2336 gr Substanzen gaben 0,1202 gr AgCC.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$, HCl	Gefunden
Cl 12,93%	12,71%

Wie die Analyse zeigt, fixirt das Glyoxalphenylhydrazin 1 Mol. Salzsäure d. h. es ist eine einsäurige Base. Die basischen Eigenschaften sind aber nur schwach ausgeprägt, wie aus dem Umstande erhellt, dass das Salz durch Behandlung mit Wasser in der Kälte sofort in seine Bestandtheile dissociirt wird. In der Hitze hingegen ist es beständig, es schmilzt zwischen 155 und 156° unzersetzt.

Das schwefelsaure Salz der Base fällt auf Zusatz von verd. Schwefelsäure zu der alkoholischen Lösung derselben sofort als ein dem Hydrochlorat ganz ähnlicher Niederschlag aus.

Reduktion des Glyoxalphenylhydrazins.

Der Reduktion lag die Absicht zu Grunde auf das Aethylendiamin zu stossen, wenn der Process nach folgendem Schema verlief:

$$\begin{matrix} HC = N_2H{-}C_6H_5 \\ | \\ HC = N_2H{-}C_6H_5 \end{matrix} + 4H_2 = \begin{matrix} CH_2{-}NH_2 \\ | \\ CH_2{-}NH_2 \end{matrix} + 2C_6H_5{-}NH_2$$

Glyoxalphenylhydrazin wird vom Zinnchlorür beim Erhitzen angegriffen, indem es mit rothgelber Farbe in Lösung geht.

Zur Reduktion verwendete ich 15—16 gr Substanz. Die

Base wurde so lange mit überschüssigem Zinnchlorür erhitzt, bis sie vollständig in Lösung gegangen war. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinisches dunkelbraunes Zinndoppelsalz aus, welches aber durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Salzsäure zu reinigen nicht gelang. Ich entzinnte es deshalb sofort mit Schwefelwasserstoff, ebenso das Filtrat davon. Man filtrirt vom Schwefelzinn ab und dampft die Lösung der salzsauren Salze zur Trockne ein, wobei eine braune Masse erhalten wird. Eine Prüfung derselben ergab, dass sie beim Behandeln mit Alkali starken Ammonikgeruch entwickelte, sowie Anilin enthielt. Zur Trennung der Basen (Diamin, Anilin und Ammoniak) verfuhr ich in folgender Weise. Die salzsauren Salze werden in einem Rundkolben im Oelbade mit sehr konz. Kalilauge (1 Theil KOH, $\frac{1}{2}$ Th. H_2O) so lange destillirt, bis nichts mehr übergeht. Das Destillat wird zur Vertreibung des Ammoniaks am Rückflusskühler erhitzt, bis Nessler's Reagens nicht mehr gefällt wird. Nun extrahirt man mit Aether mehreremale zur Aufnahme des Anilins, trennt die wässrige Schicht davon und dampft diese mit Salzsäure zur Trockniss ein. Es hinterblieb eine sehr unbedeutende Menge einer braun gefärbten Substanz, welche mich veranlasste, auf ihre Untersuchung zu verzichten. Bemerkt sei noch, dass das Filtrat vom Schwefelzinn beim Eindampfen auf ein bestimmtes Volumen und Erkaltenlassen Büschel von braunen glänzenden Nadeln ausscheidet, die möglicherweise dem salzsauren Aethylendiamin angehören. Die Menge des Anilins war nicht unbeträchtlich; Phenylhydrazin konnte bei der Reduktion nicht beobachtet werden; die fassbaren Produkte derselben sind also nur Anilin und Ammoniak.

Mesityloxydphenylhydrazin.

Das zu den Versuchen nöthige Mesityloxyd gewann ich aus mit Ammoniak gesättigtem Aceton. — Man übersättigt die dunkelbraune Flüssigkeit mit konz. Salzsäure und bläst

Wasserdampf hindurch, bis kein Oel mehr übergeht. Auf diese Weise erhält man ein stark fluorescirendes Oel, welches destillirt wird. Ich fing zunächst den zwischen 120—140° siedenden Antheil auf und isolirte daraus Mesityloxyd vom Siedepunkt 129—131°. Die Ausbeute ist eine befriedigende. Phoron enthält die höher als 140° siedende äusserst geringe Portion nicht.

Mesityloxyd und Phenylhydrazin vereinigen sich beim Umschütteln unter ziemlich beträchtlicher Erwärmung und Abscheidung von Wasser.

Zur Darstellung der Verbindung erhitzt man Mesityloxyd mit überschüssigem Hydrazin 1 Tag lang unter Rückfluss. Da das Kondensationsprodukt flüssig ist und unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirt, nahm ich die Destillation im Vacuum (Druck 60 mm) vor. Nach zweimaligem Destilliren geht es zwischen 188–191° über. So erhalten, stellt es ein gelbes Oel von eigentümlichem, schwach an Mesityloxyd erinnernden Geruche dar, welches bald dunkelt und rothbraun wird. Die Ausbeute beträgt im besten Falle 75 % der theoretischen Menge.

Analyse der frisch destillirten Substanz.

a) 0,193 gr. Substanz gaben 0,2898 gr CO_2 und 0,1122 gr H_2O
b) 0,1158 „ „ „ 15½ CcmN bei 15° und 738 mm b

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2$	Gefunden
C 76,60 %	76,47 %
H 8,51	8,6
N 14,89	15,07

Das Mesityloxydphenylhydrazin besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}N_2$. Seine Bildung erfolgt nach folgendem Schema:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + NH_2{-}NH{-}C_6H_5 = (CH_3)_2C{=}CH{-}\overset{\overset{N_2H{-}C_6H_5}{\|}}{C}{-}CH_3 + H_2O$$

Der Körper ist in Wasser unlöslich, dagegen in den andern Lösungsmitteln sehr leicht löslich. — Mit konz. Schwe-

felsäure behandelt, erwärmt er sich und wird rothbraun. Beim Erhitzen geht die Farbe in Schwarzbraun über und entwickelt sich schweflige Säure. — Ammoniakalische Silberlösung wird energisch reducirt. — Beim Erhitzen selbst mit rauch. Salzsäure tritt keine Spaltung in die Komponenten ein.

Das Mesityloxydphenylhydrazin ist eine Base; es löst sich in Säuren und bildet damit Salze.

Salzsaures Salz.

Leitet man in die aetherische Lösung der Hydrazinverbindung trockenes Salzsäuregas, so scheidet sich zunächst nur sehr wenig aus. Erst wenn die Lösung unter die Luftpumpe über Kalk gestellt wird, trocknet sie zu einer schwarzen Masse ein, welche das unreine salzsaure Salz enthält. Zur Reinigung löst man sie in starkem Alkohol und fällt die Lösung mit überschüssigem Aether. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis das Salz rein weiss erscheint. Nach dem Trocknen in vacuo stellt es rein weisse, glänzende Blättchen dar. Die Cl-Bestimmung wurde durch Glühen mit Kalk ausgeführt.

0,2096 gr Substanz gaben 0,1402 gr AgCl

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2$,HCl	Gefunden
Cl 16,26 %	16,5 %

Das Mesityloxydphenylhydrazin nimmt also 1 Mol. Salzsäure auf, es ist eine einsäurige Base.

In Wasser und absolutem Alkohol ist es sehr leicht löslich, in Aether unlöslich. Die wässrige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung nicht, neutrale Silberlösung dagegen energisch schon in der Kälte.

Reduktion des Mesityloxydphenylhydrazins.

Eine Probe wurde in verd. Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Zinkstaub gekocht. Dabei zeigte sich, dass Spaltung und Reduktion der Substanz stattgefunden hatte, indem Anilin als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden konnte.

Zweck der Reduktion war ein Hexylamin zu erhalten, wenn der Process nach folgender Gleichung verlief.

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}C(=N_2H{-}C_6H_5){-}CH_3 + 6H = (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}CH_3 + C_6H_5{-}NH_2$$

Die Reduktion nahm ich mit Zinnchlorür vor. In die heisse, im Ueberschuss vorhandene Lösung des Zinnchlorürs wurde die Base nach und nach eingetragen. Nach kurzem Kochen wurde mit Wasser stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat vom Schwefelzinn dampfte ich zur Trockne ein, wobei eine dunkel gefärbte Salzmasse resultirte, deren Quantität aber im Verhältniss zu der erwarteten eine sehr geringe war. In einer Probe liess sich Ammoniak, merkwürdigerweise aber nicht Anilin nachweisen. Die Abwesenheit von salzsaurem Anilin vereinfachte indessen die Trennung des Salmiaks vom ev. gebildeten salzsauren Hexylamin. Ich kochte die Masse mit absolutem Alkohol aus und filtrirte vom Salmiak ab. Das Filtrat wurde durch Destillation von dem grössten Theile des Alkohols befreit und das Ausgeschiedene abgesaugt. Eine Probe hievon versetzte ich mit Sodalösung und destillirte im Dampfstrom. Es ging eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion über, deren Geruch nicht ammonikalisch war. Die übrige Substanz wurde in gleicher Weise behandelt. Das wässrige Destillat extrahirte ich mit Aether, der beim Verdunsten sehr geringe Mengen eines braunen Oeles von eigenthümlichem Geruche hinterliess. Wegen der geringfügigen Menge dieses Oeles verzichtete ich auf eine weitere Untersuchung.

Ob das erwartete Hexylamin wirklich gebildet war, wage ich nicht zu entscheiden. Befremdlich bleibt der Umstand, dass Anilin unter den Reduktionsprodukten nicht nachgewiesen werden konnte, sowie die geringe Quantität der salzsauren Salze nach dem Eindampfen.

Dibenzalacetonphenylhydrazin.

(Cinnamonphenylhydrazin).

Zur Darstellung von Dibenzalaceton (Cinnamon) geht man am besten vom Monobenzalaceton aus, wie es Claisen[1]) und Ponder angegeben haben.

Zur Darstellung des Kondensationsproduktes erhitzt man Dibenzalaceton mit überschüssigem Hydrazin 1 Tag lang unter Rückfluss. Die etwas zähe, ölige Masse wird in wenig heissem Chloroform gelöst und mit überschüssigem Alkohol versetzt. Im Vacuum erstarrt diese Lösung bald zu einer rothgelben Masse. Beim Umkrystallisiren verfuhr ich derart, dass ich die Substanz in möglichst wenig heissem Chloroform löste und die Lösung erkalten liess. Nach mehrmaliger Ausführung dieser Operation erhält man den Körper in schönen zu Büscheln vereinigten fast farblosen Nadeln.

Zur Analyse trocknete ich bei 100°.

a) 0,2874 gr Substanz gaben 0,878 gr CO_2 und 0,15 gr H_2O
b) 0,1906 „ „ „ 15,7 CcmN bei 24° und 741 mm b

Berechnet für $C_{23}H_{20}N_2$		Gefunden
C	85,18 %	85,07 %
H	6,17	6,29
N	8,64	9,0

Das Dibenzalacetonphenylhydrazin $C_{23}H_{20}N_2$ entsteht nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} \diagup CH{=}CH{-}C_6H_5 \\ C{=}O \\ \diagdown CH{=}CH{-}C_6H_5 \end{array} + NH_2{-}NH{-}C_6H_5 = H_2O$$

$$+ \quad \begin{array}{l} \diagup CH{=}CH{-}C_6H_5 \\ C{=}N_2H{-}C_6H_5 \\ \diagdown CH{=}CH{-}C_6H_5 \end{array}$$

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether sehr schwer löslich, in heissem Benzol und Chloroform leicht löslich. Aus den Lösungsmittel krystalli-

---

1) Claisen und Ponder, Ann. 223, 139.

sirt es in feinen fast farblosen Nadeln. Die Lösungen zeigen eine schön grüne Fluorescenz. Der Körper schmilzt bei 151°, ohne sich zu zersetzen. Erhitzt man jedoch beträchtlich stärker, so tritt Zersetzung ein.

Mit konz. Schwefelsäure übergossen, färbt sich die Substanz granatroth. Eine Spaltung in die Komponenten beim Kochen mit Säuren konnte ich nicht beobachten.

Metanitrobenzaldehydphenylhydrazin.

(Metanitrobenzylidenphenylhydrazin.)

Metanitrobenzaldehyd vereinigt sich sehr leicht mit Phenylhydrazin. Die Reaktion vollzieht sich unter sehr starker Wärmeentwicklung. Es bildet sich eine rothe Masse, die nur noch umkrystallisirt zu werden braucht.

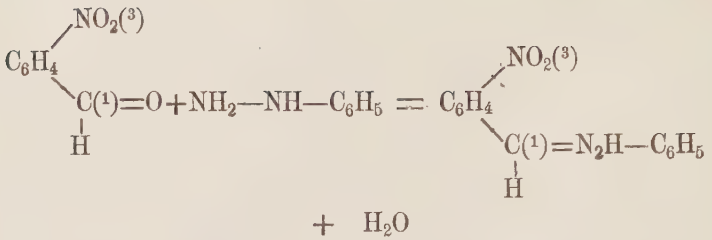
Grössere Mengen der Verbindung stellt man dar, indem man zu der alkoholischen Lösung des Aldehyds überschüssiges Hydrazin setzt. Nach einiger Zeit scheidet sich eine dunkelrothe Masse aus, welche man aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Beim Erkalten bilden sich undeutliche ziegelrothe Nadeln. Die Ausbeute ist quantitativ.

Zur Analyse trocknete ich die Substanz bei 75°, dann im Vacuum.

a) 0,1178 gr Substanz gaben 0,2792 gr CO_2 und 0,0406 gr H_2O
b) 0,299 „ „ „ 46 CcmN bei 13° und 742 mm b

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_2$		Gefunden
C	64,73 %	64,60 %
H	4,56	4,66
N	17,43	17,74

Das Metanitrobenzaldehydphenylhydrazin ist also nach der Formel $C_{13}H_{11}N_3O_2$ zusammengesetzt und bildet sich nach folgendem Schema:



$$+ \; H_2O$$

Es ist in Wasser unlöslich, in warmem Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in heissem Ligroin sehr schwer löslich. Die Lösungsmittel nehmen es mit gelber Farbe auf. — Der Körper schmilzt etwas über 121°. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt er, zersetzt sich hierauf und gibt zu einer Feuererscheinung Veranlassung. — In konz. Schwefelsäure löst er sich mit dunkelgrüner Farbe, welche beim Erwärmen in Dunkelrothbraun übergeht.

Beim vierstündigen Erhitzen der alkoholischen Lösung mit rauch. Salzsäure am Rückflusskühler konnte ich keine Spaltung in die Komponenten beobachten.

Paranitrobenzaldehydphenylhydrazin.

(Paranitrobenzylidenphenylhydrazin.)

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Paranitrobenzaldehyds mit überschüssigem Hydrazin, so färbt sich die Lösung dunkelroth und beim Verdunsten fällt das Kondensationsprodukt als rothe Masse aus. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in längeren scharlachrothen Nadeln, welche vollständig denen des Chromsäureanhydrids gleichen.

Zur Analyse trocknete ich den Körper bei 100°.

0,1536 gr Substanz gaben 0,3683 gr CO_2 und 0,065 gr H_2O

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_2$		Gefunden
C	64,73 %	64,58 %
H	4,56	4,69

Der Körper ist in heissem Alkohol und Aether sehr leicht, in Ligroin ungemein schwer löslich. Er schmilzt bei 155°.

Orthonitrobenzaldehydphenylhydrazin

(Orthonitrobenzylidenphenylhydrazin.)

Orthonitrobenzaldehyd und Phenylhydrazin vereinigen sich in alkoholischer Lösung äusserst leicht zu einem lebhaft roth gefärbten krystallinischen Körper. Bei der Darstellung im Grösseren und Anwendung konzentrirter Lösung fällt das Kondensationsprodukt sofort unter sehr starker Wärmeentwicklung aus. Es wird aus heissem Benzol einige male umkrystallisirt. Die Ausbeute erreicht die theoretisch verlangte.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1767 gr Substanz gaben 0,419 gr CO_2 und 0,0736 gr H_2O

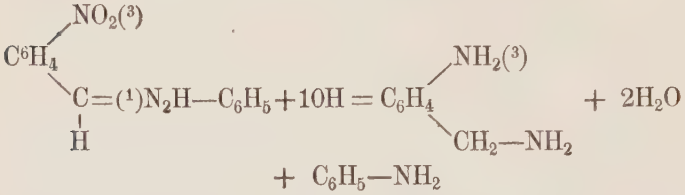
	Berechnet	Gefunden
C	64,73%	64,69%
H	4,56	4,63

Die Bildung der Verbindung erfolgt wie jene ihrer Isomeren. Der Orthokörper gleicht im Aeussern genau dem Parakörper. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt sehr nahe dem der Paraverbindung; er wurde zu 153½° gefunden. In den Löslichkeitsverhältnissen hingegen differiren sie nicht unbedeutend. Im Allgemeinen ist die Orthoverbindung sehr schwer löslich, besonders in Ligroin, von siedendem Benzol wird sie noch am leichtesten aufgenommen. — Das Verhalten in der Hitze gleicht dem der Metaverbindung. — Rauchende Salzsäure spaltet es beim Erhitzen nicht.

Reduktion des Metanitrobenzylidenphenylhydrazins.

Bei längerem Erhitzen des Metanitrobenzylidenphenylhydrazins mit Zinnchlorür tritt Lösung mit gelber Farbe ein; beim Erkalten scheidet sich ein Zinndoppelsalz aus. Unter den Reaktionsprodukten waren Anilin und Ammoniak nachzuweisen.

Durch die Reduktion beabsichtigte ich das noch nicht bekannte Amidobenzylamin gemäss folgender Gleichung zu erhalten:



Ungefähr 15 gr Substanz wurden mit überschüssigem Zinnchlorür so lange erhitzt, bis Lösung eingetreten war. Das beim Erkalten ausgeschiedene Zinndoppelsalz goss ich von der Flüssigkeit ab, löste es in heissem Wasser und entzinnte die Lösung mit Schwefelwasserstoff. Man filtrirt vom Schwefelzinn ab und dampft zur Trockne ein. — Das Zinndoppelsalz erwies sich als anilinfrei. — Beim Eindampfen resultirt eine braune Salzmasse, welche, in Wasser gelöst und mit Alkali übersättigt, eine schmutzig graugelbe Masse ausscheidet. Beim Extrahiren mit Aether und Verdampfen desselben hinterbleibt eine sehr geringe Menge eines fest werdenden braunen Oeles. — Die erwähnte schmutzig graugelbe Masse enthält sehr viel anorganische Materie, denn sie hinterlässt beim Erhitzen auf dem Platinblech einen unverbrennlichen Rückstand. Um ihr den organischen Bestandtheil zu entziehen, verfuhr ich wie folgt. Löst man sie in konz. Salzsäure und dampft etwas ein, so bildet sich eine braun gefärbte krystallisirte Masse. Man übersättigt mit Alkali, extrahirt mit Aether, trocknet die aetherische Lösung mit festem Kali und verdampft den Aether. Als Rückstand hinterbleibt eine ganz geringe Menge braunes Oel, das in der Kälte zu einem in feinsten Nadeln krystallisirenden basischen Körper erstarrt — höchst wahrscheinlich wie das obige Oel das gesuchte Metaamidobenzylamin. Wegen der ausserordentlich geringen Menge verzichtete ich auf die weitere Untersuchung.

Durch die von mir durchgeführten Reduktionen scheint

mir die Ansicht Zincke's[1]), auf diesem Wege zur Darstellung sonst nicht leicht zu erhaltender primären Amine zu gelangen, wenig aussichtsvoll. Eine Bestätigung meiner Meinung liefert das von Elbers[2]) studirte Verhalten des Benzylidenphenylhydrazins bei der Reduktion. Verschiedene Reduktionsmittel (Natriumamalgam, Zinkstaub, Zinnchlorür) liessen ihn weder das gewünschte Benzylphenylhydrazin noch Benzylamin erhalten.

---

1) Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 3031 Anmerkung.
2) Elbers, Inauguraldissertation, Erlangen 1884.